

## Optimisasi Proses Hidrolisis Kertas Bekas dengan Menggunakan Metode Hidrolisis Termal

Henry Andrian Sutjiadi, Henry Hardosubroto, Buana Girisuta \*

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan

### Abstract

*Indonesia is highly dependent on fossil fuels to fulfil its energy needs. However, fossil resources are not renewable and its availability is irrevocably decreasing. This has stimulated the development of alternative renewable resources to substitute fossil fuels, for example bioethanol. Lignocellulosic biomass is a prime candidate because it is relatively cheap and is available enormously from crops and plants. Prior to the production of bioethanol, the lignocellulosic biomass must go through the pre-treatment process. In this study, waste paper was chosen as the lignocellulosic biomass feedstock, and thermal hydrolysis was used as the selected pre-treatment process. The main objectives of this study were to study and optimize the hydrolysis reaction of waste paper using high pressure and temperature of water as the hydrolysis medium. Reaction conditions were varied by changing the reaction temperature (131–196°C), time (0-3 hour) and initial concentration of biomass (3.85- 6.25 %wt). The hydrolysis products were analysed using Nelson-Somogyi method, and the results confirmed the presence of glucose and other reduction sugars. These results will be used to determine the optimum condition of thermal hydrolysis of waste paper. Subsequently, the sugars obtained from this step will be fermented to produce bioethanol.*

**Keywords :** Biomass, waste paper, pre-treatment process, bioethanol, hydrolysis

### Pendahuluan

Saat ini, minyak bumi adalah sumber daya alam yang tidak terbarukan dan jumlahnya terus menyusut, sementara kebutuhan penggunaannya terus meningkat. Selain masalah ketersediaan dan pemenuhan kebutuhan minyak bumi tersebut, penggunaan minyak bumi juga telah menimbulkan masalah lingkungan. Karena itu diperlukan sumber daya yang ketersediaannya dapat diperbaharui yaitu biomassa.

Biomassa dapat berupa pepohonan, residu dari proses pengolahan kayu, hasil pertanian dan peternakan, tanaman air, kotoran binatang dan sebagainya. Namun kebanyakan biomassa saat ini lebih diutamakan sebagai bahan pangan sedangkan sisanya untuk kebutuhan non pangan, misal sebagai bahan baku industri kimia. Padahal biomassa dapat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan bioetanol yang dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif untuk bensin. Biomassa yang akan digunakan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol harus dipilih dengan memperhatikan beberapa hal, seperti tidak terlibat dalam rantai makanan, merupakan limbah hasil proses yang harganya rendah, tahan terhadap hama penyakit, laju pertumbuhannya tinggi dan tersedia sepanjang tahun.

Salah satu sumber biomassa yang sampai saat ini jarang digunakan adalah kertas bekas. Kertas bekas biasanya memiliki harga jual yang sangat rendah, sehingga pemanfaatan kertas bekas menjadi bioetanol akan meningkatkan nilai jual kertas bekas tersebut.

Proses pembuatan kertas pada industri modern sudah mengalami perkembangan, baik dari segi teknologi maupun bahan baku yang digunakan. Berdasarkan data Departemen Perindustrian, realisasi produksi pulp tahun 2007 sebanyak 5,8 juta ton, sedangkan kertas 8,2 juta ton. Berdasarkan data APKI (Asosiasi Pulp dan Kertas Indonesia), sejak krisis moneter 1997 sampai 2007 kapasitas produksi kertas naik sekitar 53 persen dari 7,2 juta ton menjadi 11 juta ton per tahun.

Dalam penelitian ini, kertas bekas dihidrolisis dengan menggunakan metode hidrolisis termal. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari dan mengoptimasi proses hidrolisis termal kertas bekas. Variabel yang dipelajari dalam penelitian ini meliputi temperature reaksi, waktu hidrolisis dan konsentrasi awal biomassa. Hasil yang diharapkan dari penelitian ini adalah kondisi hidrolisis termal optimum yang memberikan perolehan gula yang paling tinggi, yang selanjutnya dapat diolah lebih lanjut menghasilkan bioetanol.

Produk kertas yang berbeda memiliki komposisi kandungan selulosa, hemiselulosa, dan lignin yang berbeda-beda. Tabel 1 menunjukkan beberapa contoh produk kertas yang berbeda. Tabel 2 menunjukkan komposisi berbagai material lignoselulosik.

### \*Alamat Korespondensi :

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Katolik Parahyangan, Jalan Ciembuleuit 94, Bandung – 40141  
Telp : +62 22 203 2655 (ext. 620) Fax : +62 22 203 2700  
Email : [buana@home.unpar.ac.id](mailto:buana@home.unpar.ac.id) atau [girisuta@yahoo.com](mailto:girisuta@yahoo.com)

**Tabel 1. Komposisi Kertas dan Produk Kertas**

Jenis Bahan	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)	Lignin (%)
Kertas	85-99	0	0-15
Kertas Koran	40-55	25-40	18-30
Kertas Daur Ulang	60-70	10-20	5-10

**Tabel 2. Komposisi Material Lignoselulosik**

<i>Lignocellulosic materials</i>	<i>Cellulose (%)</i>	<i>Hemicellulose (%)</i>	<i>Lignin (%)</i>
<i>Hardwoods stems</i>	40–55	24–40	18–25
<i>Softwood stems</i>	45–50	25–35	25–35
<i>Nut shells</i>	25–30	25–30	30–40
<i>Corn cobs</i>	45	35	15
<i>Grasses</i>	25–40	35–50	10–30
<i>Paper</i>	85–99	0	0–15
<i>Wheat straw</i>	30	50	15
<i>Sorted refuse</i>	60	20	20
<i>Leaves 1</i>	5–20	80–85	0
<i>Cotton seed hairs</i>	80–95	5–20	0
<i>Newspaper</i>	40–55	25–40	18–30
<i>Waste papers from chemical pulps</i>	60–70	10–20	5–10
<i>Primary wastewater solids</i>	8–15	NAb	24–29
<i>Swine waste</i>	6.0	28	NAb
<i>Solid cattle manure</i>	1.6–4.7	1.4–3.3	2.7–5.7
<i>Coastal Bermuda grass</i>	25	35.7	6.4
<i>Switch grass</i>	45	31.4	12.0

## Landasan Teori

Dalam konversi biomassa menjadi bioetanol, dilakukan beberapa tahap. Tahap pertama yang penting untuk dilakukan adalah tahap hidrolisis. Proses hidrolisis bertujuan untuk memecah rantai polisakarida tersebut menjadi gula sederhana, seperti glukosa, fruktosa, sukrosa, xylosa dan mannose (Nag, 2008). Ada banyak proses hidrolisis yang dapat dilakukan, seperti hidrolisis asam, hidrolisis basa, hidrolisis enzim dan hidrolisis termal. Hidrolisis termal menggunakan *hot-compressed water* (HCW) sebagai media cair untuk proses hidrolisis (Yu dkk., 2008). Hidrolisis termal menggunakan tekanan dan temperatur yang tinggi, untuk memisahkan komponen organiknya, menghidrolisis hemiselulosa dan mengubah sifat-sifat selulosa dan lignin (Garrote dkk., 1999). Hidrolisis ini mempunyai beberapa keuntungan, seperti ramah lingkungan dan tidak memerlukan proses pemurnian. Larutan gula hasil hidrolisis mendapat perlakuan detoksifikasi untuk menghilangkan racun yang mungkin terkandung dalam bahan baku.

Tahap kedua adalah proses fermentasi larutan gula menjadi etanol dan produk samping lainnya dengan bantuan mikroorganisme (Nag, 2008). Mikroorganisme yang biasa digunakan adalah *Saccharomyces cerevisiae* yang menghasilkan etanol dari heksosa. Beberapa mikroorganisme, seperti *Pichia stipitis*, mampu memfermentasi pentosa menjadi etanol.

Tahap ketiga adalah pemurnian etanol hasil fermentasi. Larutan hasil fermentasi hanya mempunyai kandungan etanol sekitar 2-12 %, dan masih mengandung banyak pengotor sehingga harus

dimurnikan dahulu sebelum digunakan. Proses pemurnian etanol yang paling banyak digunakan dalam dunia industri adalah proses distilasi. Etanol dan air membentuk titik azeotrop pada komposisi 95,57%-berat etanol, sehingga digunakan proses distilasi azeotropik atau adsorpsi untuk memecah titik azeotrop tersebut (Dellweg, 1983).

## Metodologi

### Perlakuan Awal Sampel

Kertas bekas yang digunakan adalah kertas putih bekas jenis A4. Kertas bekas didapat dari lingkungan Universitas Katolik Parahyangan dan sekitarnya. Bagian kertas bekas yang tidak tercetak tinta, dipotong dan dihancurkan dengan menggunakan blender komersial hingga diperoleh potongan-potongan halus kertas. Potongan-potongan halus kertas dimanfaatkan sebagai sampel kertas dalam proses hidrolisis.

### Hidrolisis Asam

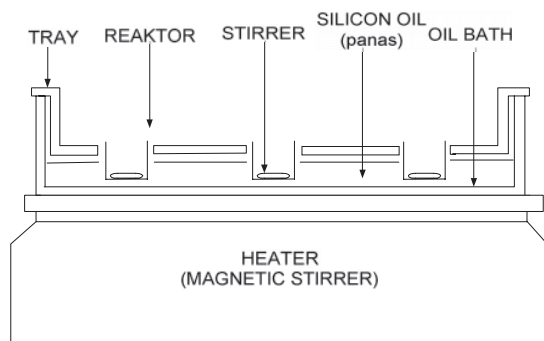
Metode hidrolisis asam dilakukan untuk memperoleh perkiraan kandungan gula awal dalam sampel kertas (karakterisasi bahan baku), dengan asumsi bahwa seluruh sampel dapat terdegradasi menjadi gula.

Larutan  $H_2SO_4$  72% diperoleh dengan mengencerkan 7,5 mL  $H_2SO_4$  96% dalam labu takar 10 mL. Sampel kertas sebanyak 300 mg dimasukkan ke dalam botol kaca dan ditambah 3 mL  $H_2SO_4$  72% . Botol kaca diletakkan pada *water bath* yang diatur pada temperatur 30°C. Sampel diinkubasi selama 1 jam, sambil diaduk setiap 5 – 10 menit. Setelah

hidrolisis selama 1 jam, botol kaca diangkat dari *water bath*. Hidrolisat diencerkan dengan menambahkan 84 mL aquademin steril. Botol kaca berisi hidrolisat diletakkan pada *oil bath* yang diatur pada temperatur 80°C dan didiamkan selama 2 jam. Setelah 2 jam, botol kaca diangkat dan didinginkan pada temperatur kamar. Hidrolisat disimpan pada lemari pendingin sebelum dianalisis.

### Hidrolisis Termal

Hidrolisis termal dilakukan di dalam reaktor yang dirancang khusus untuk penelitian ini. Reaktor dirancang untuk bisa menahan tekanan sampai dengan 40 bar dan terisolasi sempurna sehingga tidak ada kebocoran. Pengadukan di dalam reaktor dilakukan dengan bantuan *magnetic stirrer* yang dilengkapi dengan *hot plate*. Media pemanas yang digunakan adalah *silicon oil* yang diletakkan dalam sebuah *oil bath*. Skema rangkaian alat percobaan dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Skema Rangkaian Alat

Sampel kertas sebanyak 0,5 g dimasukkan ke dalam reaktor dan ditambah air *aquadest* sesuai perbandingan berat yang diinginkan. Reaktor diberi *stirrer flip* dan ditutup rapat dengan menggunakan baut. *Silicon oil* dalam *oil bath* dipanaskan hingga mencapai temperatur yang diinginkan. Reaktor dimasukkan ke dalam *oil bath*, *magnetic stirrer* dan *stopwatch* dinyalakan. Setelah waktu hidrolisis tertentu, reaktor diangkat dari *oil bath* dan didinginkan mendadak untuk menghentikan proses hidrolisis. Pendinginan mendadak dilakukan dengan cara memasukkan reaktor ke dalam ember berisi air keran. Hidrolisat diambil dan disimpan pada lemari pendingin sebelum dianalisis.

Satu reaktor dilengkapi *thermowell* yang terhubung dengan *thermocouple* digital untuk membaca temperatur di dalam reaktor. Variasi temperatur reaksi yang digunakan adalah 131°C, 171°C dan 196°C. Konsentrasi awal kertas bekas dinyatakan dalam fraksi massa kertas bekas di dalam campuran kertas dengan air. Variasi konsentrasi kertas bekas yang digunakan adalah 6,25 %-berat, 4,76 %-berat dan 3,85 %-berat. Variasi waktu

hidrolisis yang digunakan adalah 1 jam, 2 jam dan 3 jam.

### Prosedur Analisis

Metode analisis yang digunakan adalah metode Nelson-Somogyi untuk menghitung kadar gula reduksi pada hidrolisat hasil hidrolisis termal.

Sampel hidrolisat diencerkan sebanyak 10 kali sebelum dianalisis. Satu mL sampel yang telah diencerkan, dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan ditambah 1 mL reagen Nelson. Tabung reaksi diletakkan dalam air mendidih selama  $\pm 20$  menit hingga terbentuk endapan merah bata. Setelah 20 menit, tabung reaksi diambil dan didinginkan pada temperatur kamar. Reagen arsenomolybdat sebanyak 1 mL dan aquadest sebanyak 7 mL ditambahkan ke dalam sampel. Kadar gula reduksi diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 540 nm.

Glukosa, xylosa, arabinosa, galaktosa dan manosa terdeteksi sebagai gula reduksi. Kadar gula reduksi total dihitung dengan menggunakan standar yang mengandung glukosa. Perolehan (*yield*) gula dapat dihitung dengan membandingkan kandungan gula pada hidrolisat dengan massa kertas bekas yang digunakan untuk hidrolisis.

Selain menggunakan metode Nelson-Somogyi, proses karakterisasi bahan baku dilakukan dengan menggunakan HPLC. Kolom yang digunakan adalah BioRad Aminex HPX-87H, dengan menggunakan detektor indeks bias. Fasa gerak berupa asam sulfat 5mM dengan laju alir 0,6 mL/menit.

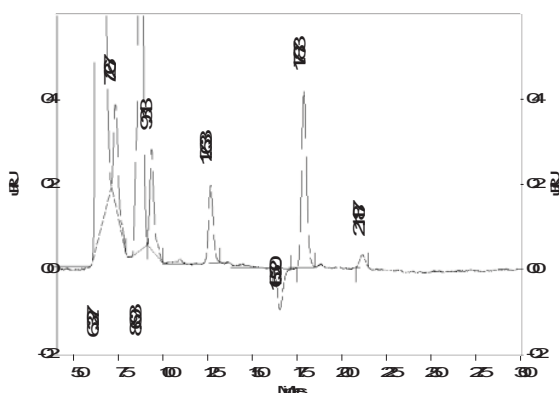
### Hasil dan Pembahasan

#### Karakterisasi Bahan Baku

Tujuan dari karakterisasi bahan baku adalah menentukan jumlah dan jenis gula yang terkandung di dalam kertas bekas. Karakterisasi dilakukan dengan bantuan hidrolisis asam dengan asumsi bahwa seluruh komponen gula dapat diperoleh.

Penentuan jumlah gula reduksi dilakukan dengan metode Nelson-Somogyi. Kandungan gula reduksi pada 0,3 g kertas bekas adalah 0,1404 g. Penentuan jenis gula dilakukan dengan menggunakan bantuan HPLC. Salah satu contoh kromatogram yang diperoleh disajikan pada Gambar 2.

Hasil kromatogram menunjukkan adanya kandungan gula pada waktu retensi 8,693 dan 9,313 menit. Glukosa muncul pada waktu retensi 8,693 menit dan mempunyai kandungan 0,0745 g untuk setiap 0,3 g kertas bekas. Gula pada waktu retensi 9,313 menit diperkirakan adalah xilosa, manosa atau galaktosa yang tidak dapat dipisahkan oleh kolom HPLC karena mempunyai waktu retensi yang berdekatan. Manosa mempunyai waktu retensi yang lebih mendekati 9,313 menit sehingga diasumsikan bahwa jenis gula pada waktu retensi 9,313 menit adalah manosa. Kandungan manosa pada 0,3 g kertas bekas adalah 0,0099 g.



**Gambar 2.** Kromatogram hasil hidrolisis asam pada kertas bekas.

### Percobaan Utama

Perhitungan perolehan gula dilakukan dengan cara membandingkan massa gula di dalam hidrolisis dengan massa gula potensial. Data hasil percobaan utama yang dinyatakan dalam perolehan gula tersebut disajikan pada Tabel 3.

**Tabel 3. Perolehan Gula (%-berat)**

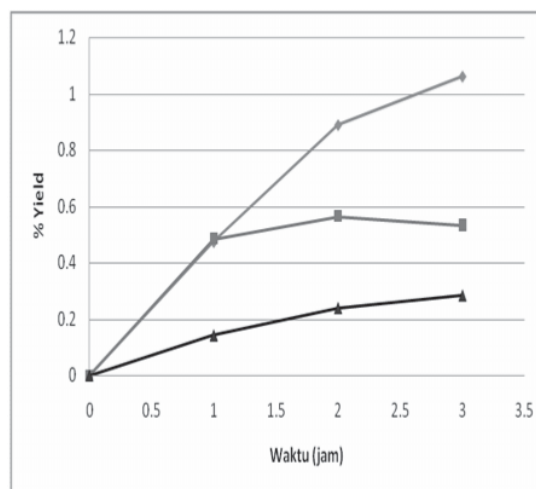
% Berat Kertas	Waktu (jam)	Temperatur Reaksi (°C)		
		150	175	200
6,25	1	0,228	0,402	0,644
	2	0,429	0,538	1,329
	3	0,355	0,465	1,413
4,76	1	0,157	0,613	0,529
	2	0,277	0,471	0,707
	3	0,274	0,529	0,724
3,85	1	0,142	0,485	0,473
	2	0,239	0,564	0,888
	3	0,283	0,532	1,060

Hasil *analysis of variance* (ANOVA) dari data percobaan disajikan pada Tabel 4. Hasil ANOVA menunjukkan variabel percobaan yang berpengaruh secara signifikan pada percobaan adalah temperatur reaksi. Variabel konsentrasi kertas bekas dan waktu reaksi tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap hasil percobaan. Interaksi antara temperatur reaksi dan waktu reaksi menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap hasil percobaan.

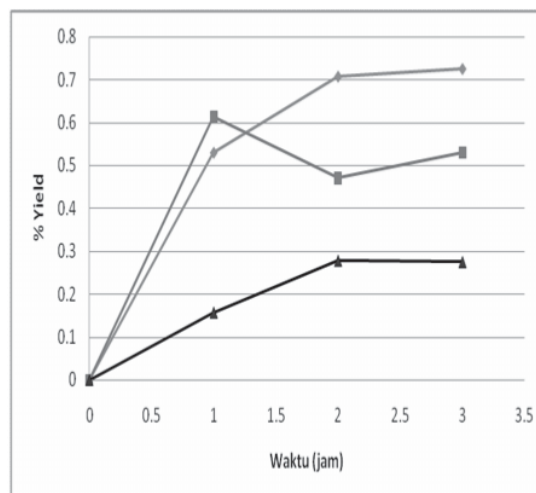
### Pengaruh Temperatur Reaksi

Gambar 3 menunjukkan pada konsentrasi kertas bekas 3,85 %-berat, terjadi peningkatan perolehan kadar gula seiring dengan semakin lamanya waktu hidrolisis. Peningkatan ini terjadi pada setiap variasi

temperatur dengan penyimpangan terjadi pada temperatur reaksi 171°C. Penurunan perolehan gula dapat diakibatkan reaksi dekomposisi gula menjadi produk seperti *5-hydroxymethyl furfural* atau asam levulinat. Perolehan gula pada konsentrasi kertas bekas 6,25 %-berat, menunjukkan kecenderungan yang serupa. Perbedaan kecenderungan terjadi pada variasi konsentrasi kertas bekas 4,76 %-berat dan temperatur reaksi 171°C (lihat Gambar 4). Penyimpangan yang terjadi berupa penurunan perolehan kadar gula yang terjadi di tengah-tengah reaksi hidrolisis. Penyimpangan dapat diakibatkan oleh ketidakstabilan kondisi operasi yang terjadi pada proses hidrolisis.



**Gambar 3.** Perolehan gula pada 3,85 %-berat kertas: (◇),196°C ; (□),171°C ; (Δ),131°C



**Gambar 4.** Perolehan gula pada 4,76 %-berat kertas: (◇),196°C ; (□),171°C ; (Δ),131°C

Tabel 4. Hasil ANOVA

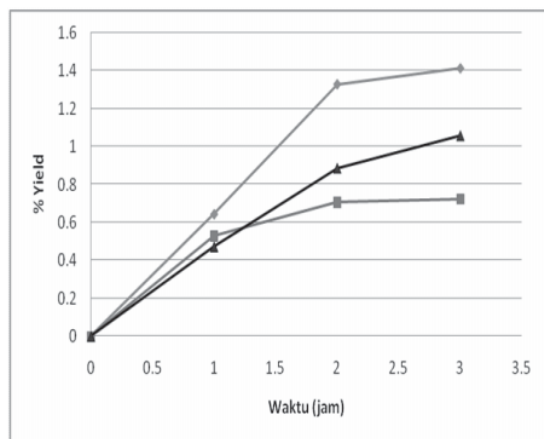
Source of Variation	Sum of Square	DOF	Mean Square	Fo	F ( $\alpha=0.05$ )	P-value
Temperatur ,A	1,13614	2	0,56807	8,925	3,354	0,001
Konsentrasi , B	0,38320	2	0,19160	3,010	3,354	0,066
Waktu,C	0,31956	2	0,15978	2,510	3,354	0,100
AB	0,73519	4	0,18380	2,888	2,728	0,041
AC	0,90499	4	0,22625	3,555	2,728	0,019
BC	0,13647	4	0,03412	0,536	2,728	0,710
ABC	0,37620	8	0,04702	0,739	2,305	0,657
Error	1,71851	27	0,06365			
Total	5,71026	53				

Kecenderungan lain yang dapat dilihat pada gambar 3 adalah perolehan gula semakin meningkat seiring dengan kenaikan temperatur hidrolisis. Kecenderungan yang sama juga terjadi untuk setiap variasi konsentrasi (%-berat) kertas bekas yang ada. Semakin tinggi temperatur reaksi maka semakin banyak komponen kertas yang terdegradasi menjadi gula sehingga perolehan gula semakin tinggi.

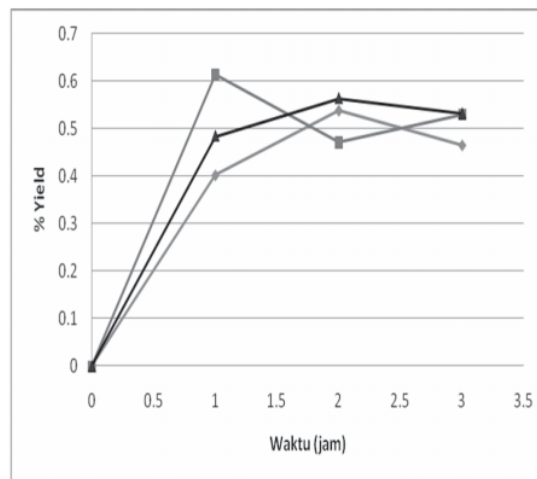
#### Pengaruh Konsentrasi Kertas Bekas

Perbandingan massa kertas bekas dengan massa total umpan (kertas dan air) menunjukkan kepekatan sampel kertas di dalam reaktor.

Gambar 5 menunjukkan pada temperatur hidrolisis 196°C perolehan kadar gula semakin meningkat seiring dengan semakin lamanya waktu reaksi hidrolisis. Peningkatan ini terjadi pada setiap konsentrasi (%-berat) kertas bekas, yaitu 6,25%, 4,76%, dan 3,85%. Kecenderungan yang sama juga terjadi untuk setiap variasi temperatur hidrolisis, meskipun terjadi penurunan perolehan gula pada beberapa titik. Penyimpangan ini dapat dilihat pada Gambar 6 yang terjadi pada konsentrasi kertas bekas 4,76% dan waktu 1 jam.



**Gambar 5.** Perolehan gula pada temperatur reaksi 196°C: (◇), 6,25%-berat ; (□), 4,76%-berat ; (Δ) , 3,85%-berat



**Gambar 6.** Perolehan gula pada temperatur reaksi 171°C: (◇), 6,25%-berat ; (□), 4,76%-berat ; (Δ) , 3,85%-berat

Kecenderungan dari hubungan konsentrasi kertas bekas dengan perolehan gula dalam hidrolisis juga ditunjukkan pada Gambar 5. Kecenderungan yang umum terjadi adalah perolehan gula semakin meningkat seiring dengan konsentrasi kertas bekas yang semakin besar. Dengan kata lain, perolehan gula akan semakin besar jika sampel semakin pekat.

#### Kesimpulan

Biomassa kertas bekas mempunyai kandungan gula potensial sebesar 0,1404 g untuk setiap 0,3 g kertas bekas. Kandungan gula tersebut dapat diambil dengan menggunakan hidrolisis termal yang nilai perolehan gulanya dipengaruhi oleh variabel-variabel percobaan. Semakin tinggi temperatur reaksi hidrolisis yang digunakan, perolehan gula pada hidrolisis semakin besar. Semakin besar konsentrasi kertas bekas yang dihidrolisis, perolehan gula pada hidrolisis semakin besar. Semakin lama proses hidrolisis berlangsung, perolehan gula pada hidrolisis semakin besar.

Kondisi optimum dari proses hidrolisis diketahui dari perolehan gula. Sampel dengan berat kertas

bekas 6,25% yang dihidrolisis pada temperatur reaksi 196°C selama 3 jam, memberikan perolehan kadar gula paling besar yaitu sebesar 1,413 %.

#### **Ucapan Terimakasih**

Ucapan terimakasih ditujukan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah memberikan dukungan finansial melalui skema hibah bersaing dengan nomor kontrak 042/SP2H/PP/DP2M/IV/2009.

#### **Daftar Pustaka**

- , 2009. *Produksi Kertas*. www.antara.co.id, 20 Februari 2009.
- Dellweg, H., 1983, *Biotechnology: Volume 3*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- Garrote, G., Dominguez, H., Parajo, J.C., 1999, Hydrothermal Processing of Lignocellulosic Materials, *Holz als Roh –und Werkstoff*, 57, 191-202.
- Nag, A., 2008, *Biofuels Refining and Performance*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- Sun, Y., Cheng, J., 2002, Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: a Review, *Bioresources Technology*, 83, 1-11.
- Yu, Y., Lou, X., Wu, H., 2008, Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods, *Energy and Fuels*, 22, 46-60.